

Nanometer silver anti-bacteria cloth and its industrial production technology

Patent Number: CN1291667
Publication date: 2001-04-18
Inventor(s): HONGJUN ZHU (VG); JIANHUA JIANG (VG)
Applicant(s): JUNAN SCIENCE AND TECHNOLOGY I (VG)
Requested Patent: CN1291667
Application Number: CN20000121287 20000814
Priority Number(s): CN20000121287 20000814
IPC Classification: D06M13/144
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

An nm silver type antibacterial cloth features that the silver particles (1-100 nm in granularity) are attached between fibres or to fibres and the consumption of silver particles is 1-400 micrograms/sq.cm. It can be used to treat skin infection, fungus infection, bacterial or fungus vaginitis, incision infection after operation and acne on face.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06M 13/144

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121287.7

[43] 公开日 2001 年 4 月 18 日

[11] 公开号 CN 1291667A

[22] 申请日 2000.8.14 [21] 申请号 00121287.7

[71] 申请人 骏安科技投资有限公司

地址 英属维尔京群岛

共同申请人 朱红军

[72] 发明人 蒋建华 朱红军

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 姜丽楼

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 纳米银抗菌布及其工业化生产工艺

[57] 摘要

本发明公开了一种纳米银抗菌布,包括在布的纤维之间和纤维之上附着有粒径为 1~100 纳米的银质粒子,在纳米银抗菌布上附着的纳米银的银量为 1~400 微克/厘米²;该抗菌布可用于治疗外伤患者的皮肤感染、皮肤浅部真菌感染,妇女细菌性和霉菌性阴道炎、烧烫伤创面的感染、外科手术切口术后感染和脸部痤疮,并可作为人们日常生活用品使用。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、一种纳米银抗菌布，包括在布的纤维之间和纤维之上附着有粒径为 1 ~ 100 纳米的银质粒子，其表面层为氧化银，核心为金属银，其特征在于在纳米银抗菌布上附着的纳米银的银量为 1 ~ 400 微克/厘米²，并且在纳米银抗菌布上只有含银粒子，不含其它水溶性物质。

2、如权利要求 1 所述的纳米银抗菌布的工业化生产工艺，其特征在于包括如下步骤：

A、按如下配比以 400 公斤布料计配制整理剂：

AgNO ₃	4 ~ 80 公斤	NaOH	1.0 ~ 8 公斤，
NH ₃ H ₂ O	10 ~ 60 升，	HNO ₃	0.5 ~ 1 升，
C ₆ H ₁₂ O ₆	4 ~ 80 公斤，	C ₂ H ₅ OH	20 ~ 50 升，

余量为水共 2000 升；

B、配制氧化剂溶液 100 ~ 150 升；

C、将布料通过均匀轧车浸渍按步骤 1 配制的整理剂，然后进入氧化还原反应釜，并喷淋上述配制的氧化剂溶液 2 ~ 3 次，然后三浸三轧，干燥。

3、如权利要求 1 所述的纳米银抗菌布的工业化生产工艺，其特征在于包括如下步骤：

A、按如下配比以 400 公斤布料计配制整理剂：

AgNO ₃	30 ~ 50 公斤	NaOH	4.5 ~ 6 公斤，
NH ₃ H ₂ O	40 ~ 50 升，	HNO ₃	0.8 ~ 1 升，
C ₆ H ₁₂ O ₆	20 ~ 30 公斤，	C ₂ H ₅ OH	30 ~ 40 升，

余量为水共 2000 升；

B、配制氧化剂溶液 100 ~ 150 升；

C、将布料通过均匀轧车浸渍按步骤 1 配制的整理剂，然后进入氧化还原反应釜，反应时间为 10 ~ 100 秒，温度为 90 ~ 150 ℃，并喷淋上述配制的氧化剂溶液 2 ~ 3 次，喷淋量为 50 ~ 80 毫升，然后四浸四轧，轧液率为 60 ~ 70 %，干燥。

4、如权利要求 2、3 所述的纳米银抗菌布的工业化生产工艺, 其特征在于所述的氧化剂可以是 HClO_4 , $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{HNO}_3$, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2+\text{HNO}_3$, 发烟 HNO_3 , $\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$, $\text{NaClO}_4+\text{HNO}_3$, 可单独使用一种也可混合使用。

5、用权利要求 1、2 所述的方法制备的纳米银抗菌布, 其特征在于可以用于治疗外伤患者的皮肤感染、皮肤浅部真菌感染及外科手术切口术后预防和治疗切口感染。

6、用权利要求 1、2 所述的方法制备的纳米银抗菌布, 其特征在于可以用于治疗烧烫伤创面的感染。

7、用权利要求 1、2 所述的方法制备的纳米银抗菌布, 其特征在于可以用于治疗妇女细菌性、霉菌性阴道炎。

8、用权利要求 1、2 所述的方法制备的纳米银抗菌布, 其特征在于可以用于治疗脸部痤疮感染。

9、用权利要求 1、2 所述的方法制备的纳米银抗菌布, 其特征在于可以用于制作日常生活用品, 包括床单、枕巾、毛巾和妇女卫生巾等。

10、如权利要求 1 所述的纳米银抗菌布, 其特征在于所述的布包括机织织物、针织织物和无纺织物。



说明书

纳米银抗菌布及其工业化生产工艺

本发明是关于一种抗菌织物及其制备方法，更特别的是关于一种纳米银抗菌布及其工业化生产工艺，是中国专利号为 92109288 专利的改进专利，国际专利分类号 D06M11/83。

纳米技术起步于 20 世纪 60 年代，到 90 年代时世界各国竞相开始研究。该技术是以三维方向的尺寸都在 $1 \sim 100$ 纳米 (10^{-9} 米) 的物质粒子作为研究对象的新学科。众所周知，氢原子是最小的原子，其粒径约为 0.1 纳米。所以纳米级体系为小到数十到上百个原子分子的程度。此时开始显示出量子效应。在表面效应上与经典理论有明显的不同。当一个粒子含有 1000 个原子时约有一半数目的原子出现在表面上，因此该粒子的此表面要比宏观的经典理论计算的比表面大得多，由于比表面的大大增加而导致其化学活性的大大增加。在日本专利昭 54-151669 中公开了一种用含有铜、银（平均粒径 6 微米）的化合物单独或混合物的树脂溶液处理纱线，使该溶液均匀涂布在纱线表面，再纺织成具有杀菌力的布，用于作胶靴的衬里、帆布鞋和裤子。

在日本“加工技术” Vol. 17-No. 7 报道中，用铜和硫化物处理腈纶纤维，得腈纶-硫化铜复合物，对金黄葡萄球菌、大肠杆菌、枯草杆菌、皮肤丝状白癣菌有抑菌能力。

在中国发明专利 CN87100231A “抗菌防臭纤维织物及制造方法”，公开日：1987 年 11 月 18 日公开了一种抗菌织物，其将腈纶织物(聚丙烯腈)先后与铜 Cu^+ 、碱性绿复合交联，产品对金葡萄球菌、MRSA、白葡萄球菌、白色念珠菌等 10 个菌种有抗菌能力，可用作抗菌防臭的内衣裤、袜、鞋垫和医药、食品工业的工作服。

日本专利平 3-136649，申请日 1989 年 10 月 24 日公开了一种预防奶牛乳房炎的抗菌布，是将银离子与聚丙烯腈以配位键形式结

合。对链球菌、葡萄球菌等 6 个菌种有抗菌能力，可用作擦抹乳牛乳房乳头以预防奶牛乳房炎的擦布。

以上这些发明产品均有抗菌作用，但是抗菌谱不广、作用不明显，并且与本发明完全不同。

本发明的目的之一是提供一种具有长效广谱抗菌能力的纳米银抗菌布。

本发明的目的之二是提供一种纳米银抗菌布的工业化生产工艺和配方。

本发明的这个和其它目的将通过下列详细说明和描述来进一步体现。

在本发明中，本发明的纳米银抗菌布，包括在布的纤维之间和纤维之上附着有粒径为 1 ~ 100 纳米的银质粒子，其表面层为氧化银，核心为金属银，在纳米银抗菌布上附着的纳米银的银量为 1 ~ 400 微克/厘米²，并且在纳米银抗菌布上只有含银粒子，不含其它水溶性物质。

本发明的纳米银抗菌布的工业化生产工艺，包括如下步骤：

A、按如下配比以 400 公斤布料计配制整理剂：

AgNO₃ 4 ~ 80 公斤 , NaOH 1.0 ~ 8 公斤，

NH₃H₂O 10 ~ 60 升， HNO₃ 0.5 ~ 1 升，

C₆H₁₂O₆ 4 ~ 80 公斤， C₂H₅OH 20 ~ 50 升，

余量为水共 2000 升；

B、配制氧化剂溶液 100 ~ 150 升；

C、将布料通过均匀轧车浸渍按步骤 1 配制的整理剂，然后进入氧化还原反应釜，并喷淋上述配制的氧化剂溶液 2 ~ 3 次，然后三浸三轧，干燥。

进一步的，本发明的纳米银抗菌布的工业化生产工艺，包括如下步骤：

A、按如下配比以 400 公斤布料计配制整理剂：

AgNO₃ 30 ~ 50 公斤 , NaOH 4.5 ~ 6 公斤，

NH₃H₂O 40 ~ 50 升， HNO₃ 0.8 ~ 1 升，

$C_6H_{12}O_6$ 20 ~ 30 公斤, C_2H_5OH 30 ~ 40 升,
余量为水共 2000 升;

B、配制氧化剂溶液 100 ~ 150 升;

C、将布料通过均匀轧车浸渍按步骤 1 配制的整理剂, 然后进入氧化还原反应釜, 反应时间为 10 ~ 100 秒, 温度为 90 ~ 150 °C, 并喷淋上述配制的氧化剂溶液 2 ~ 3 次, 喷淋量为 50 ~ 80 毫升, 然后四浸四轧, 轧液率为 60 ~ 70 %, 干燥。

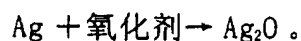
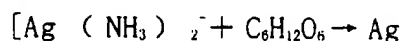
在上述整理剂配方中, 可以按照需要将 $AgNO_3$ 、 NH_3H_2O 和/或 HNO_3 为一组加水配成 A 液, 将 $C_6H_{12}O_6$ 、 $NaOH$ 和/或 C_2H_5OH 加水配成 B 液, 需使用前再混合。

在本发明中, 所述的氧化剂可以是 $HClO_4$, $NH_4NO_3+HNO_3$, H_2O_2 , $H_2O_2+HNO_3$, 发烟 HNO_3 , $HClO_4+HNO_3$, $NaClO_4+HNO_3$, 可单独使用一种也可混合使用; 所述的布包括机织织物、针织织物和无纺织物。

本发明的产品可以用于治疗外伤患者的皮肤感染、皮肤浅部真菌感染及外科手术切口术后预防和治疗切口感染; 可以用于治疗烧烫伤创面的感染以及用于治疗妇女细菌性、霉菌性阴道炎和治疗脸部痤疮感染, 进一步的可以用于制作日常生活用品, 包括床单、枕巾、毛巾和妇女卫生巾等。

图 1 为本发明的生产工艺流程图, 其中, A 代表物料运输车, B 代表整理、加液和浸渍槽, C 代表配料加液系统, D 代表氧化还原釜, E 代表清洗机, F 均匀轧车, G 代表整理干燥系统, H 代表吸风罩。

本发明的反应机理为:



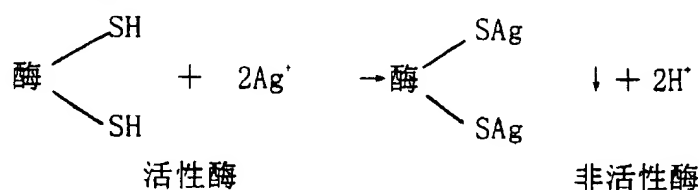
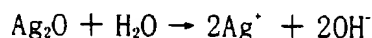
本发明的纳米银抗菌布就是以小于或等于 100 纳米粒径的银质粒子以布料为载体, 牢固地附着在布料的纤维间和纤维上。经分析测定纳米银抗菌布上附着的纳米银的量为 1 ~ 400 微克/厘米²。纳米银抗菌布上附着的银质粒子其粒径小于或等于 1 ~ 100 纳米(经

JSM-35C 扫描电子显微镜测定证实)，其组成表面层氧化银，核心为金属银（经 PH1585 光电子能谱测定证实）。

本发明上的银质粒子为纳米银，由于比表面大和小尺寸效应在许多方面显示优异的杀菌功能，例如广谱性、长效性、无毒性、无刺激、无过敏等已检测试验和临床验证所证实。

本发明的纳米银抗菌布的工业化生产规模为每小时 1000 米²，该流水线是针对制作纳米银抗菌布的特殊工艺而专门设计的，具有明显的独创性和新颖性。并且质量稳定，纳米银的粒度、分布、色泽远比实验室（92109288 专利所述的）制作法优越，大部份的纳米银抗菌布粒径为 1 ~ 100 纳米，且纳米银的分布更均匀因而生产出的纳米银抗菌布色泽更鲜亮。

本发明的产品抑菌机理为：



银（ Ag^+ ）易与带阴电的细菌蛋白酶中的硫基-SH 结合成-SAg，使一些细菌赖以生存的活性酶丧失活性而达到抗菌效果。

银是比较稳定的物质，基本上不溶于水，故其抗菌能力既不强又不广。当今使用的含银抗菌药物大都是有一定溶解度的有机银盐，遇水就逐渐溶解，使药力消失。纳米银技术是建立在量子力学、材料化学、生物化学三大基础学科上的产物，通过把银细微化，使其粒径达到 10^{-9} 米的纳米量级，充分利用它的表面效应、小尺寸效应而产生不同于宏观量级银的各种新的特异性能，从而显示出它的抑菌能力的长效性、广谱性、抗菌力强、稳定性好，遇水功效不但不减弱，反而增强的特性。且在杀灭致病菌过程中，不受人体的酸碱度的影响，同时，加强了银的渗透性能促进生肌收敛。由于纳米银的此表面很大，表面结构也发生变化，导致纳米银抗菌布的表面活性大大增强，表现出明显的特异性能，经实验检测，纳米银抗菌布

对致病的 MIC (0.16-8.97) 微克 Ag/mL, 对 MBC 为 3.05-81.97 微克 Ag/mL, 其杀菌能力提高了 200 多倍。

以下通过实验来具体证实本发明的纳米银抗菌布的各项性能。

1、长效性

将纳米银抗菌布原品与经下述三种方式处理的纳米银抗菌布一起作体外抑菌试验, 证明经洗涤处理的纳米银抗菌布与原品纳米银抗菌布的抑菌效果基本一致。

(1) 每次用肥皂手工搓、清水漂洗共 50 次。

(2) 每次仅用清水搓洗共 100 次。

(3) 用清水浸泡 45 天, 每天换水。

2、广谱性

(1) 纳米银抗菌布 (以下简称 NAF) 的体外抑菌试验:

A、香港大学微生物系按美国 AATCC 检定方法 147 检测结果如下:

表 1

微生物种类	抗菌活性评估		
	空白布料	NAF-1	NAF-3
耐药大肠杆菌 (ESB 升)	生长	不生长	不生长
耐药绿脓杆菌	生长	不生长	不生长
耐药金葡萄球菌 (MRSA)	生长	不生长	不生长
化脓链球菌	生长	不生长	不生长
耐药肠道球菌 (VRE)	生长	不生长	不生长
表皮癣菌属	生长	不生长	不生长
发癣菌属	生长	不生长	不生长
白色念珠菌	生长	不生长	不生长
淋球菌	生长	不生长	不生长
压氧菌	生长	不生长	不生长
结论	不通过	通过	通过

00.08.14

B、上海一医大华山医院菌室作体外抑菌试验：

表 2

菌株	空白		AB 织 物				NAF 织物	
	织物	未洗	洗 20 次	高压	未洗	高压	洗 20 次	洗 50 次
绿脓杆菌					15	13	16	16
金黄葡萄球菌					15	17	15	15
大肠杆菌					13	14	18	15
MRSA					14	14	17	15
蜡样杆菌				11	13	13	15	15
创伤弧菌					16	16	16	17
白色念珠菌		21			11	11	11	11
B 群溶血性链球菌					11	11	12	11
嗜麦芽假单胞菌					12	12	15	14
硝酸盐阳性杆菌					14	14	13	15
丙型副伤寒沙门 氏菌		12			12	14	19	14
亚利桑那菌					14	14	15	14
枸橼酸杆菌					14	14	15	13
肺炎杆菌					13	14	17	13
枯草杆菌					12	14	12	12
摩根氏菌				10	12	13	12	12
粪产碱杆菌					14	12	16	16
斯氏普图菲登氏 菌					12	12	14	13
阳沟肠杆菌					13	13	13	13
淋球菌					11	11	11	11



以上结果表明，对 20 株细菌均有抑制作用，且对易产生抗药性的细菌，如金黄葡萄球菌耐药株（MRSA），绿脓杆菌，嗜麦芽假单胞菌及硝酸盐阳杆菌等均有抑制作用，高压及洗涤 20 次及 50 次后均与未经洗涤一样，对抑菌作用无明显影响；而 AB 织物经洗涤 20 次后，对以上细菌不能抑制；由此可见，织物的抑菌范围比 AB 织物广泛且不会因为洗涤而影响抑菌效果。

以下通过具体实施例来进一步说明本发明，但实施例用于说明，并不能限制本发明范围。

在本发明中，如非特指，所有的量、份、体积等均为重量单位，液体采用常规单位。

例 1：（以 200 公斤布料为计）

称取 AgNO_3 5 公斤溶于 500 升水中，加入 15 升浓氨水， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10 升，此为 A 液；

称取 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 5 公斤， NaOH 1 公斤溶于 200 升水中，此为 B 液。

在布料浸入前将 A、B 两液合并，以水稀释至 1000 升搅匀；

将布料通过均匀轧车浸渍整理剂，轧液率为 70%，然后进入氧化还原反应釜，并喷淋 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$ （按摩尔比）溶液 2～3 次，共 60 升，反应时间为 70 秒，温度为 120℃，然后三浸三轧，轧液率为 70%，干燥，即得所需的产品。

例 2：（以 400 公斤布料为计）

称取 AgNO_3 10 公斤溶于 1000 升水中，加入浓氨水 20 升，浓 HNO_3 1 升均匀混合成 A 液。

称取 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 12 公斤， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 30 升，溶解后用水稀释至 1000 升均匀混合成 B 液。

将布料通过均匀轧车浸渍整理剂，轧液率为 60%，然后进入氧化还原反应釜，将按工业化生产的配方配制好的 H_2O_2 溶液 300 升注入氧化处理箱的储液箱中，调节好喷雾头使用喷量为 300 毫升/公斤布料，反应时间为 50 秒，温度为 110℃，然后四浸四轧，轧液率为 70%，干燥，即得所需的产品。